

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 5월 14일 (14.05.2015)



(10) 국제공개번호
WO 2015/068865 A1

- (51) 국제특허분류:
C10M 169/04 (2006.01) *C10M 139/06* (2006.01)
C10M 159/18 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/009958
- (22) 국제출원일: 2013년 11월 5일 (05.11.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (71) 출원인: 주식회사 두본 (DOOBON INC.) [KR/KR]; 363-893 충청북도 청원군 강내면 황탄리길 59, Chungcheongbuk-do (KR). 롯데케미칼 주식회사 (LOTTE CHEMICAL CORPORATION) [KR/KR]; 156-711 서울시 동작구 보라매로 5길 51, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 이대희 (LEE, Dae-Hee); 361-805 충청북도 청주시 흥덕구 모충로 12번길 9-2번지 두산한솔아파트 101동 1307호, Chungcheongbuk-do (KR). 조현덕 (CHO, Hyun-Duk); 361-160 충청북도 청주시 흥덕구 산남로 21 계룡리슈빌 101-603호, Chungcheongbuk-do (KR). 김영국 (KIM, Young-Guk); 361-751 충청북도 청주시 흥덕구 성봉로 220번길 23 현대아파트 103-506, Chungcheongbuk-do (KR). 이동우 (LEE, Dong-Woo); 305-720 대전시 유성구 가정로 65 102-1501호, Daejeon (KR). 정승문 (JEONG, Seung-Moon); 305-755 대전시 유성구 어은로 57 122동 1402호, Daejeon (KR). 이현섭 (LEE, Hyun-Sup); 305-313 대전시 유성구 상대남로 26 913동 404호, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 대아 (DAE-A INTELLECTUAL PROPERTY CONSULTING); 135-936 서울시 강남구 역삼로 123 한양빌딩 3층, 4층, 5층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: ADDITIVE COMPOSITION COMPRISING LUBRICANT

(54) 발명의 명칭: 윤활제를 포함하는 첨가제 조성물

(57) Abstract: The present invention relates to an additive composition comprising a lubricant and, specifically, relates to an additive composition for preparing polyolefin having superior transparency by using a metal lubricant of a specific structure in a sorbitol-based nucleating agent which is an additive used for preparing polyolefin, thereby improving the lubricity of a nucleating agent, lowering a melt temperature, increasing the crystallization rate of polyolefin, and minimizing a shrinkage phenomenon.

(57) 요약서: 본 발명은 윤활제를 포함하는 첨가제 조성물에 관한 것으로서, 구체적으로는 폴리올레핀 제조에 사용되는 첨가제인 솔비톨계 핵제에 특정구조의 금속 윤활제를 사용함으로써, 핵제의 윤활성을 개선시키고, 용융온도를 낮추며 폴리올레핀의 결정화 속도를 증가시키고, 수축현상을 최소화하여 우수한 투명성을 갖는 폴리올레핀을 제조하기 위한 첨가제 조성물에 관한 것이다.



WO 2015/068865 A1

명세서

발명의 명칭: 윤활제를 포함하는 첨가제 조성물

기술분야

- [1] 본 발명은 윤활제를 포함하는 첨가제 조성물에 관한 것으로서, 구체적으로는 폴리올레핀 제조에 사용되는 첨가제인 솔비톨계 핵제에 특정구조의 금속 윤활제를 사용함으로써, 핵제의 윤활성을 개선시키고, 용융온도를 낮추며 폴리올레핀의 결정화 속도를 증가시키고, 수축현상을 최소화하여 우수한 투명성을 갖는 폴리올레핀을 제조하기 위한 첨가제 조성물에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 일반적으로 고분자는 제품의 용도에 맞는 성능, 기능을 실현하기 위하여 분자량 크기, 분자량 분포, 입체의 형태, 조성의 분포, 입체의 규칙성, 결정구조, 비정구조, 분자배향, 상구조 등의 특성을 조절하여 생산, 가공한다.
- [4] 이러한 특성은 촉매, 중합조건, 중합방법뿐만 아니라 첨가제에 의해서 제어가능한데, 특히 이러한 첨가제 중에서 핵제는 고분자의 결정구조를 제어하는 역할을 한다. 일반적으로 고분자에 핵제를 첨가하는 경우, 강성 향상, 투명성 향상, 광택 향상, 성형 사이클 단축 등의 효과가 있다. 예를 들면 폴리프로필렌 같은 결정성 수지는 용융 상태에서 냉각을 거쳐 고체상태로 경화되는 과정에서, 핵제에 의해 결정화도가 증대하므로 광 산란을 억제하여 투명성 및 광택이 향상된다.
- [5] 이러한 폴리프로필렌용 핵제의 종류에는 AI-PTBBA, 솔비톨계가 있다. 특히 솔비톨계는 강성 및 투명성에 있어서 우수한 효과를 보이는 바, 널리 사용되고 있다.
- [6] 상기 핵제들을 첨가하면, 다양한 물성 향상의 효과를 얻을 수 있는데, 이 때 핵제의 성능을 최대화하기 위해서는 핵제를 균일하게 분산시키는 것이 매우 중요하다. 불균일하게 분산이 되는 경우, 제조된 고분자의 강성, 투명성 등의 물성이 현저히 저하될 뿐만 아니라, 제조공정도 원활하지 않게 된다.
- [7] 특히 솔비톨계 핵제는 효과가 우수하여 개발이 활발히 이루어지고 있음에도 불구하고, 솔비톨계 핵제 자체가 점착성과 응집력이 강하여 투입단계에서부터 문제가 발생하고, 투입 후 혼합 중에도 균일한 분산이 이루어지지 않는다는 심각한 문제를 갖고 있다. 또한, 성형 온도가 높아 사출시 수지의 수축 현상이 발생되어 수지의 두께가 변형되는 문제가 나타나기도 한다.
- [8] 또한 성형 조건에 따라 다이, 금형, 롤 등에 핵제가 부착되어 제품에 불량이 나타나기도 한다.
- [9] 이에, 상기의 문제를 해결하기 위하여 고용점 고분자 핵제인 폴리비닐시클로알칸, 폴리(3-메틸-1-부텐), 폴리알케닐실란 등을 사용하여,

투명성이 우수한 폴리프로필렌연신필름(OPP 필름)을 제조하기도 하였지만, 상기의 고용점 고분자 핵제를 단독 분말 형태로 사용하기에는 한계성을 지니고 있어, 솔비톨계 핵제를 대체하기에는 어려움이 있었다.

[10] 또한, 점착성 및 응집력의 문제를 해결하기 위하여 솔비톨계 핵제에 각종 물질을 복합화하는 연구가 이루어지고 있으나, 기존의 복합 솔비톨계 핵제는 제조된 고분자의 투명성이 확보되지 않는다는 심각한 문제를 갖고 있었다.

[11] 따라서, 핵제의 점착성, 응집력과 같은 물성적 단점을 해결함과 동시에, 고분자가공 공정에서 가공온도를 낮춤으로써 가공성을 향상시키고, 결정화 속도를 낮추어줌으로써 제조된 고분자의 투명성, 강성을 향상시킬 수 있는 첨가제 조성물의 개발이 시급한 실정이었다.

[12]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[13] 본 발명의 목적은 고분자 제조에 있어서, 제조시 첨가되는 첨가제인 솔비톨계 핵제가 갖고 있는 물성적 단점, 즉 점착성 및 응집력의 문제를 해결하고, 가공성을 향상시켜 사출시 수지의 수축 현상이 없어 수지의 두께가 변형되는 문제를 해결하며, 흐름성을 좋게 하여 균일한 분산성을 확보함으로써 제조된 고분자 제품의 불량률을 최소화하고, 제조된 고분자의 투명성, 강성을 향상시킬 수 있는 첨가제 조성물을 제공함에 있다.

[14]

과제 해결 수단

[15] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 첨가제 조성물은 (a) 솔비톨 아세탈 화합물; 및 (b) 금속 윤활제를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[16] 여기에서 상기 (b) 금속 윤활제는 C5~C25의 포화 또는 불포화지방산의 기능기에 존재하는 수소 대신 Li, Zn, Al, Ca, Mg, Co, Cu, Ti, Na, Zr, K, Ba, Mn 또는 Sn이 치환된 금속염인 것을 특징으로 한다.

[17]

발명의 효과

[18] 본 발명의 첨가제 조성물은 금속윤활제를 포함함으로써 점착성 및 응집력의 문제가 개선되는바, 폴리올레핀 제조에 사용할 경우 제품의 불량률이 현저히 낮아지고, 제조된 폴리올레핀의 투명성 및 강성이 우수한 효과가 있다.

[19]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[20] 기타 실시예들의 구체적인 사항들은 이하의 상세한 설명에 포함되어 있다.

[21] 본 발명의 이점 및/또는 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지

본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이어서, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[22]

[23] 이하에서는 본 발명에 따른 금속윤활제를 포함하는 첨가제 조성물에 대하여 상세히 설명하기로 한다.

[24]

[25] 본 발명의 일 실시예에 따른 첨가제 조성물은 (a) 솔비톨 아세탈 화합물; 및 (b) 금속 윤활제를 포함하며, 상기 (b) 금속 윤활제는 C5~C25의 포화 또는 불포화지방산의 기능기에 존재하는 수소 대신 Li, Zn, Al, Ca, Mg, Co, Cu, Ti, Na, Zr, K, Ba, Mn 또는 Sn이 치환된 금속염인 것을 특징으로 한다.

[26]

[27] 상기 (a) 솔비톨 아세탈 화합물은 핵제의 역할을 하는 것으로서, 구체적으로는 1,3:2,4-비스(p-메틸벤질리덴)솔비톨; 비스(3,4-디메틸벤질리덴)솔비톨; 비스(p-에틸벤질리덴)솔비톨; 비스(p-메틸벤질리덴)솔비톨; 디벤질리덴솔비톨; 1,2,3-트리데옥시-4,6:5,7-비스-O-[(4-프로필페닐)메틸렌]-노니톨 등을 사용하는 것이 바람직하다. 또한 바람직하게는 상기 (a) 솔비톨 아세탈 화합물은 벤조산 나트륨염; 벤조산 리튬염; 알루미늄벤조에이트; 미분(micronized) 탈크; 유기인 염(organophosphorous salt) 등을 더 포함할 수 있다.

[28]

상기 (b) 금속 윤활제는 (a) 솔비톨 아세탈 화합물의 표면에 혼합되거나 코팅됨으로써 (a) 솔비톨 아세탈 화합물의 점착성 및 응집력을 약화시켜 흐름성을 좋게 하고, 가공온도를 낮추어 가공성을 향상시켜 사출 시 수지의 수축 현상이 없어 수지의 두께가 변형되는 문제를 해결하며, 제조된 고분자 제품의 투명성을 향상시키고, 폴리올레핀 제조시 고분자 내 분산성을 향상시키는 역할을 한다.

[29]

본 발명에서 상기 (b) 금속 윤활제는 C5-C25의 포화 또는 불포화지방산의 기능기에 존재하는 수소 대신 Li, Zn, Al, Ca, Mg, Co, Cu, Ti, Na, Zr, K, Ba, Mn 또는 Sn이 치환된 금속염인 것을 특징을 한다. 구체적으로 마그네슘스테아레이트, 칼슘스테아레이트, 아연스테아레이트, 리튬스테아레이트, 나트륨스테아레이트, 알루미늄스테아레이트 등이 포함된다.

[30]

금속 윤활제의 Mv(부피평균입경)값은 $20\mu\text{m}$ 미만이고, D90값은 $50\mu\text{m}$ 미만인 것이 바람직하며, Mv값은 $10.0\mu\text{m}$ 미만이고, D90값은 $30.0\mu\text{m}$ 미만인 것이 특히 바람직하다.

[31]

여기에서 상기 D90값이 $50\mu\text{m}$ 미만이라 함은 본 발명의 첨가제 조성물 중의 금속윤활제 분획이 실제 중화제 입자의 90%(부피%)가 직경 약 $50\mu\text{m}$ 미만이라는 의미이다.

[32]

D90이 $50\mu\text{m}$ 이상인 경우에는, 입자가 불균일하여 분산성이 저하되고, 용융온도의 시간차이가 발생되어 유기물이 빠져 나오는 현상(Plate out)이

나타나며, 이로 인하여 제조된 고분자의 내열성이 저하되는 문제가 있다.

[33] 본 발명에서 상기 (b) 금속유효제의 함량은 상기 첨가제 조성물 100중량부 대비 0.01~30중량부인 것이 바람직하고, 특히 1~5중량부인 것이 바람직하다. 함량이 상기 범위 미만인 경우 흐름성 및 분산성의 효과가 미약한 문제가 있고, 초과인 경우에는 제품의 투명성이 좋지 않은 문제가 있다.

[34] 본 발명에서 상기 (b) 화학식의 금속 유효제를 (a)의 솔비톨 아세탈 화합물과 복합화하는 방법으로는, 솔비톨 아세탈 화합물 제조시 공정 중에 첨가하여 복합화하는 방법과 제조 후 혼합하는 방법이 있다. 여기에서 혼합하여 복합화하는 방법은 단순 혼합, 분쇄혼합, 코팅혼합, 용융혼합 등의 방법이 있다.

[35] 본 발명은 본 발명에 의한 첨가제 조성물을 포함하는 폴리올레핀계 조성물을 포함한다.

[36] 본 발명의 금속유효제를 포함하는 첨가제 조성물을 이용할 경우, 가공성이 향상되는바, 본 발명의 폴리올레핀계 조성물은 우수한 품질 내지 투명성을 갖는다. 본 발명의 첨가제 조성물을 포함하는 폴리올레핀계 조성물을 이용하여 제조한 제품은 투명용기, 시트, 필름, 의료용 제품 또는 문구제품일 수 있다. 본 발명의 금속 유효제를 포함하는 첨가제 조성물은 흐름성 및 분산성이 우수하므로, 가공온도를 낮추어 에너지를 절감할 수 있고, 우수한 물성의 폴리올레핀계 조성물을 일정한 품질로 제조할 수 있게 된다.

[37]

[38] 이하, 실시예를 통하여 본 발명의 금속 유효제를 함유하는 첨가제 조성물을 더욱 상세하게 설명하나, 하기 실시예는 본 발명을 보다 더 구체적으로 설명하기 위한 예시적인 것으로서, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[39]

[40] 실시예

[41]

[42] 1. 금속 유효제가 복합화된 솔비탈 아세탈 화합물(첨가제 조성물)의 제조

[43]

[44] 하기 표 1의 조건하에 금속유효제 및 솔비탈 아세탈 화합물을 헨셀 믹서를 이용하여 복합화 함으로써 분말형태로 실시예의 첨가제 조성물을 제조하였다. 한편 비교예로서 본 발명의 금속유효제가 포함되지 않은 솔비탈 아세탈 화합물을 제조하였다.

[45]

[46] 표 1

[Table 1]

	솔비탈 아세탈 화합물	금속윤활제	비고
실시예1	비스(3,4-디메틸벤질리덴)솔비톨 95중량부	Magnesium stearate5중량부	
실시예2	비스(3,4-디메틸벤질리덴)솔비톨 95중량부	Calcium stearate5중량부	
실시예3	비스(3,4-디메틸벤질리덴)솔비톨 95중량부	Zinc stearate5중량부	
실시예4	비스(3,4-디메틸벤질리덴)솔비톨 95중량부	12- Magnesium stearate5중량부	
실시예5	비스(3,4-디메틸벤질리덴)솔비톨 95중량부	Lithium stearate5중량부	
실시예6	비스(3,4-디메틸벤질리덴)솔비톨 95중량부	sodium stearate5중량부	
실시예7	비스(3,4-디메틸벤질리덴)솔비톨 95중량부	aluminum stearate5중량부	
비교예1	비스(3,4-디메틸벤질리덴)솔비톨 100중량부	-	-
비교예2	비스(3,4-디메틸벤질리덴)솔비톨 97중량부	-	소수성 SiO ₂ 3중량부

[47]

[48] 여기에서, 상기 실시예에서 사용된 금속윤활제의 Mv(부피평균입경)값은 10.0 μ m 이고, D90값은 30.0 μ m 인 것을 사용하였고, 비교예에서 사용된 소수성 SiO₂는 Mv이 0.5 μ m, D90값은 2.5 μ m이었다.

[49]

[50] 2. 금속윤활제가 복합화된 솔비탈 아세탈 화합물(첨가제 조성물)의 물성평

[51]

[52] (1) 분말유동성

[53] 분말유동성은 침착 강도, 내부 마찰, 벽 마찰, 전단 강도, 인장 강도, 겉보기 비중 등의 유동특성으로 기재된다. 분말 유동성 측정은 KS L 1618-4(2003)(파인세라믹 과립특성 측정방법: 유동도)로 측정하였고, 겉보기 비중은 ASTM D1895-96에 의하여 측정하였다.

[54]

[55] (2) 평균입도크기

[56] 분말의 입도크기분포를 측정하는데 사용되는 통상적인 기법으로 레이저 회절

분석을 실시하였다. 샘플을 액체에 분산시켜 레이저로 조명되는 투명한 셀을 통과시켜 관전 다이오드 어레이에 의해 레이저로부터 산란 패턴을 검출하여 입도를 측정하는 방식으로, 레이저 회절 분석 기기로부터 측정된 매개 변수를 계산하여 입도 분포를 기재하였다. 특히 본 발명에서 사용한 M_v 는 부피로 측정된 산술 평균 입도이며, D_{90} 은 누적 부피 기준 분포의 90%에 해당하는 입도를 의미한다.

[57]

[58] (3) 평가결과

[59] 상기 물성 측정 방법에 개시된 내용에 의하여, 상기 실시예 및 비교예의 첨가제 조성물의 유동성, 겔보기 비중, 굴절률, 평균입도를 평가하고, 하기 표 2에 그 결과를 기재하였다.

[60]

[61] 표 2

[Table 2]

	유동성	겔보기 비중	평균입도(μm)
실시예1	2.3	0.31	2.46
실시예2	2.4	0.32	2.43
실시예3	2.4	0.32	2.48
실시예4	2.4	0.32	2.43
실시예5	2.2	0.30	2.43
실시예6	2.1	0.29	2.43
실시예7	2.2	0.29	2.43
비교예1	1.2	0.29	2.67
비교예2	1.6	0.32	2.55

[62]

[63] 3. 첨가제 조성물을 이용하여 폴리올레핀 수지를 제조

[64]

[65] 폴리프로필렌 랜덤 공중합체 박편과 실시예 및 비교예에 의해 제조된 첨가제 조성물, 제 1 산화방지제(이가녹스 1010), 제 2 산화방지제(이가포스 168), 대전방지제를 혼합하고, 약 230°C에서 압출기를 사용하여 혼합물을 제형화시킨 후, 제형화된 수지를 약 230°C의 용융물 온도에서 플라크로 성형시켜 물성 측정의 샘플로 제조하였다. 구체적인 샘플 제조 조성은 하기 표 3과 같다..

[66]

[67] 표 3

[Table 3]

	샘플1	샘플2	샘플3	샘플4	샘플5	샘플6	샘플7	샘플8	샘플9
제1산화 방지제	20중량 부	20중량 부	20중량 부	20중량 부	20중량 부	20중량 부	20중량 부	20중량 부	20중량 부
제2산화 방지제	20중량 부	20중량 부	10중량 부	10중량 부	10중량 부	10중량 부	10중량 부	10중량 부	10중량 부
대전방지 제	10중량 부	10중량 부	10중량 부	10중량 부	10중량 부	10중량 부	10중량 부	10중량 부	10중량 부
실시예1 의 첨가제조 성물	50중량 부	-	-	-	-	-	-		
실시예2 의 첨가제조 성물	-	50중량 부	-	-	-	-	-		
실시예3 의 첨가제조 성물	-	-	50중량 부	-	-	-	-		
실시예4 의 첨가제조 성물	-	-	-	50중량 부	-	-	-		
실시예5 의 첨가제조 성물	-	-	-	-	50중량 부	-	-		
실시예6 의 첨가제조 성물						50중량 부	-		
실시예7 의 첨가제조						-	50중량 부		

성물									
비교예1 의 첨가제조 성물	-	-	-	-	-	-	-	50중량 부	-
비교예2 의 첨가제조 성물	-	-	-	-	-	-	-	-	50중량 부

[68]

[69] 4. 제조된 폴리올레핀 수지의 물성평가

[70]

[71] 상기 실시예 및 비교예의 첨가제조성물을 이용하여 제조된 폴리올레핀 수지(샘플 1~7)의 물성을 측정하고, 그 결과를 하기 표 4 내지 6에 기재하였다.

[72] 각각의 물성 평가 방법은 하기와 같다.

[73]

[74] (1) 용융지수 : ASTM D1238DP 의거하여 온도 230°C, 하중 2.16kg으로 측정하였다.

[75] (2) 굴곡탄성율 : ASTM D790에 의거하여 온도 23°C, 상대습도 50%에서 측정하였다.

[76] (3) 아이조드(IZOD) 충격 강도 : ASTM D256에 의거하여 온도 23°C, 상대습도 50%에서 측정하였다.

[77] (4) 결정화 온도 : DSC 장비를 이용하여 승온속도를 10°C/min로 하여 측정하였다.

[78] (5) 투명도(haze)측정

[79] ASTM D1003에 의거하여 측정하였으며, 사출시편의 두께별(1mm, 2mm) 성형 온도별(190°C, 210°C, 230°C, 250°C)투명성을 측정하였다. 투명성은 Haze 값이 낮을수록 우수함을 나타낸다.

[80] (6) 색채색차계 측정

[81] KS A 0067 Lab표색계 및 Luv표색계에 의한 물체색의 표시방법에 의해 측정하였으며 Lab 표색계의 *b로 컬러의 값을 확인하였다.

[82]

[83] 표 4

[Table 4]

	샘플1	샘플2	샘플3	샘플4	샘플5	샘플6	샘플7	샘플8	샘플9
용융지수(MI)(g/10min)	14.6.6	14.5	14.3	14.4	14.5	14.7	14.8	16.9	17.1
굴곡탄성율(kg/cm ²)	18,000	18,100	18,100	18,100	18.000	18,000	18,000	18,000	18,000
아이조드(IZOD)충격강도(kg.cm/cm)	8.9	9.0	9.0	9.0	9.0	8.9	9.0	8.9	9.0
결정화 온도(°C)	128.4	128.3	128.4	128.4	128.4	128.3	128.4	130.3	130.4
색채색차계(*b)	0.54	0.63	0.56	0.58	0.69	0.68	0.67	0.66	0.56

[84] 표 5

[Table 5]

단위 %		샘플1	샘플2	샘플3	샘플4	샘플5	샘플6	샘플7	샘플8	샘플9
HAZE(1mm)	190°C	12.94	12.70	12.74	12.88	12.45	13.25	13.20	13.45	13.20
	210°C	10.52	10.28	10.32	10.30	10.40	10.78	10.84	11.00	11.00
	230°C	9.28	9.18	9.20	9.26	9.28	9.38	9.40	9.42	9.40
	250°C	8.50	8.42	8.46	8.44	8.48	8.54	8.80	8.94	8.90

[85] 표 6

[Table 6]

단위 %		샘플1	샘플2	샘플3	샘플4	샘플5	샘플6	샘플7	샘플8	샘플9
HAZE(2mm)	190°C	27.34	27.20	27.26	27.28	27.46	27.42	27.52	28.22	28.32
	210°C	20.34	20.32	20.36	20.36	20.36	20.34	20.46	21.34	21.46
	230°C	20.16	20.06	20.14	20.14	20.20	20.22	20.32	21.32	21.32
	250°C	19.80	19.72	19.70	19.74	19.75	19.90	20.00	21.00	21.00

[86]

[87] 상기와 같이 제조된 폴리올레핀 수지의 특성 실험결과 표 4에 나타난 바와 같이

본 발명의 금속윤활제가 복합화된 첨가제 조성물을 사용할 경우 용융지수, 결정화 온도가 낮아지고 굴곡탄성률, 아이조드 충격강도는 차이가 없음을 확인할 수 있었다. 여기서 용융지수 및 결정화 온도가 낮은 것은 가공온도를 낮추어 압출 및 사출이 가능하여 가공성형 시 조절 범위를 더 넓힐 수 있는 장점을 가지고 있다.

[88] 또한, 금속윤활제가 복합화된 첨가제 조성물을 사용할 경우 컬러 *b가 낮아 제품의 노란색이 두드러지지 않았음을 확인할 수 있었다.

[89] 또한 금속윤활제가 복합화된 첨가제 조성물을 사용할 경우 제조된 폴리올레핀 수지의 투명성이 더 우수함을 알 수 있었다.

[90]

[91] 지금까지 본 발명에 따른 구체적인 실시예에 관하여 설명하였으나, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않는 한도 내에서는 여러 가지 변형이 가능함은 물론이다. 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 안되며, 후술하는 특허청구의 범위뿐만 아니라, 이 특허청구의 범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

[92] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 이는 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 따라서, 본 발명 사상은 아래에 기재된 특허청구범위에 의해서만 파악되어야 하고, 이의 균등 또는 등가적 변형 모두는 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

[93]

청구범위

- [청구항 1] (a) 솔비톨 아세탈 화합물; 및
(b) 금속윤활제;를 포함하며,
상기 (b) 금속 윤활제는 C5~C25의 포화 또는 불포화지방산의
기능기에 존재하는 수소 대신 Li, Zn, Al, Ca, Mg, Co, Cu, Ti, Na, Zr,
K, Ba, Mn 또는 Sn이 치환된 금속염인 것을 특징으로 하는 첨가제
조성물.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서,
상기 화학식 1의 윤활제의 부피평균입경 값은 $20\mu\text{m}$ 미만이고,
D90값은 $50\mu\text{m}$ 미만을 특징으로하는 첨가제 조성물.
- [청구항 3] 제 1항에 있어서,
상기 화학식 1의 윤활제의 부피평균입경 값은 $10.0\mu\text{m}$ 미만이고,
D90값은 $30.0\mu\text{m}$ 미만인 것을 특징으로 하는 첨가제 조성물.
- [청구항 4] 제 1항에 있어서,
상기 금속윤활제의 함량은 상기 첨가제 조성물 100중량부 대비
0.01~30중량부인 것을 특징으로 하는 첨가제 조성물.
- [청구항 5] 제 1항의 첨가제 조성물을 포함하는 폴리올레핀계 조성물.
- [청구항 6] 제 5항의 폴리올레핀계 조성물을 포함하는 투명용기, 시트, 필름,
의료용 제품 또는 문구제품.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/009958

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10M 169/04(2006.01)i, C10M 159/18(2006.01)i, C10M 139/06(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C10M 169/04; C04B 40/00; C08L 67/03; C08K 5/053; C08J 3/12; C08K 5/1575; C08K 5/; C08K 3/34; B29B 9/02; C09K 3/00; C08L 33/04; C08L 23/08; C10M 159/18; C10M 139/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: metal lubricating agent, metal salt, sorbitol acetal, nucleating Agent, additive, polyolefin

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-0474873 B1 (DOOBON INC. et al.) 08 March 2005 See abstract; and pages 2-3.	1-6
A	US 2011-0105657 A1 (TANJI, N. et al.) 05 May 2011 See abstract; paragraphs [0061]-[0066]; and claims 5-9.	1-6
A	WO 00-04090 A1 (EXXON RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY) 27 January 2000 See abstract; pages 2-3; and claims 5-9.	1-6
A	US 2007-0060697 A1 (LI, J. et al.) 15 March 2007 See abstract; and paragraphs [0033], [0034], [0096], [0097].	1-6
A	KR 10-2012-0101158 A (EASTMAN CHEMICAL COMPANY) 12 September 2012 See abstract; and paragraphs [0001], [0028]-[0032].	1-6
A	JP 2002-332359 A (NEW JAPAN CHEM) 22 November 2002 See abstract; and paragraphs [0013], [0033], [0034], [0045], [0046]; and claims 1, 3, 5.	1-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 AUGUST 2014 (25.08.2014)

Date of mailing of the international search report

25 AUGUST 2014 (25.08.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/009958

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-0474873 B1	08/03/2005	KR 10-2003-0049512 A	25/06/2003
US 2011-0105657 A1	05/05/2011	CN 102027060 A	20/04/2011
		CN 102027060 B	02/04/2014
		EP 2287246 A1	23/02/2011
		JP 2009-275188 A	26/11/2009
		JP 2010-084095 A	15/04/2010
		KR 10-2011-0009244 A	27/01/2011
		TW 201008997 A	01/03/2010
		US 8546473 B2	01/10/2013
		WO 2009-139350 A1	19/11/2009
WO 00-04090 A1	27/01/2000	AU 1999-49885 A1	07/02/2000
US 2007-0060697 A1	15/03/2007	CN 101263190 A0	10/09/2008
		CN 101263190 B	30/05/2012
		EP 1924640 A1	28/05/2008
		JP 05129139 B2	23/01/2013
		JP 2009-507982 A	26/02/2009
		KR 10-1009787 B1	19/01/2011
		US 2007-0060696 A1	15/03/2007
		US 7781511 B2	24/08/2010
		WO 2007-032797 A1	22/03/2007
KR 10-2012-0101158 A	12/09/2012	CN 100575400 C	30/12/2009
		CN 1882649 A	20/12/2006
		CN 1882649 C0	20/12/2006
		EP 1687368 A1	09/08/2006
		JP 2007-512421 A	17/05/2007
		JP 2012-107260 A	07/06/2012
		KR 10-2006-0114337 A	06/11/2006
		US 2005-0113556 A1	26/05/2005
		US 7235623 B2	26/06/2007
		WO 2005-054354 A1	16/06/2005
JP 2002-332359 A	22/11/2002	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C10M 169/04(2006.01)i, C10M 159/18(2006.01)i, C10M 139/06(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C10M 169/04; C04B 40/00; C08L 67/03; C08K 5/053; C08J 3/12; C08K 5/1575; C08K 5/; C08K 3/34; B29B 9/02; C09K 3/00; C08L 33/04; C08L 23/08; C10M 159/18; C10M 139/06 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 금속 윤활제, 금속염, 솔비톨아세탈, 핵제, 첨가제, 폴리올레핀		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-0474873 B1 (주식회사 두본 외 1인) 2005.03.08 요약; 및 페이지 2-3 참조.	1-6
A	US 2011-0105657 A1 (TANJI, N. 외 4인) 2011.05.05 요약; 단락 [0061]-[0066]; 및 청구항 5-9 참조.	1-6
A	WO 00-04090 A1 (EXXON RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY) 2000.01.27 요약; 페이지 2-3; 및 청구항 5-9 참조.	1-6
A	US 2007-0060697 A1 (LI, J. 외 2인) 2007.03.15 요약; 및 단락 [0033], [0034], [0096], [0097] 참조.	1-6
A	KR 10-2012-0101158 A (이스트만 케미칼 컴파니) 2012.09.12 요약; 및 단락 [0001], [0028]-[0032] 참조	1-6
A	JP 2002-332359 A (신일본 이화 주식회사) 2002.11.22 요약; 및 단락 [0013], [0033], [0034], [0045], [0046]; 및 청구항 1, 3, 5 참조.	1-6
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2014년 08월 25일 (25.08.2014)		국제조사보고서 발송일 2014년 08월 25일 (25.08.2014)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 이동욱 전화번호 +82-42-481-8163 

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-0474873 B1	2005/03/08	KR 10-2003-0049512 A	2003/06/25
US 2011-0105657 A1	2011/05/05	CN 102027060 A	2011/04/20
		CN 102027060 B	2014/04/02
		EP 2287246 A1	2011/02/23
		JP 2009-275188 A	2009/11/26
		JP 2010-084095 A	2010/04/15
		KR 10-2011-0009244 A	2011/01/27
		TW 201008997 A	2010/03/01
		US 8546473 B2	2013/10/01
		WO 2009-139350 A1	2009/11/19
WO 00-04090 A1	2000/01/27	AU 1999-49885 A1	2000/02/07
US 2007-0060697 A1	2007/03/15	CN 101263190 A0	2008/09/10
		CN 101263190 B	2012/05/30
		EP 1924640 A1	2008/05/28
		JP 05129139 B2	2013/01/23
		JP 2009-507982 A	2009/02/26
		KR 10-1009787 B1	2011/01/19
		US 2007-0060696 A1	2007/03/15
		US 7781511 B2	2010/08/24
		WO 2007-032797 A1	2007/03/22
KR 10-2012-0101158 A	2012/09/12	CN 100575400 C	2009/12/30
		CN 1882649 A	2006/12/20
		CN 1882649 C0	2006/12/20
		EP 1687368 A1	2006/08/09
		JP 2007-512421 A	2007/05/17
		JP 2012-107260 A	2012/06/07
		KR 10-2006-0114337 A	2006/11/06
		US 2005-0113556 A1	2005/05/26
		US 7235623 B2	2007/06/26
		WO 2005-054354 A1	2005/06/16
JP 2002-332359 A	2002/11/22	없음	